

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269585

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl. C22C 14/00  
A61L 27/00  
C22F 1/18  
// C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00

(21)Application number : 10-074016

(71)Applicant : HORIKAWA INC

(22)Date of filing : 23.03.1998

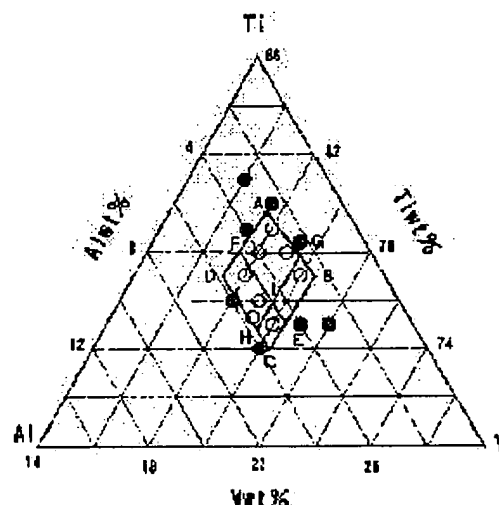
(72)Inventor : TAKEUCHI MIKIO  
TADA HIROYUKI  
KANRYU INOUE

## (54) TITANIUM-VANADIUM-ALUMINUM SUPERELASTIC ALLOY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a superelastic alloy free from Ni, easily used as an industrial structural material, and excellent in corrosion resistance, workability, or the like.

SOLUTION: This alloy is a Ti-V-Al alloy which has a composition, on the basis of the total weight of three components, consisting of, in the ternary composition diagram shown in the figure, Ti, Al, and V within the region enclosed with lines connecting points A, B, C, and D specified as follows: A(79.8% Ti, 17.5% V, 2.7% Al), B (76.8% Ti, 20.5% V, 2.7% Al), C (73.8% Ti, 20.5% V, 5.7% Al), D (76.8% Ti, 17.5% V, 5.7% Al).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269585

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 2 2 C 14/00

C 2 2 C 14/00

Z

A 6 1 L 27/00

A 6 1 L 27/00

L

C 2 2 F 1/18

C 2 2 F 1/18

H

// C 2 2 F 1/00

6 3 0

1/00

6 3 0 F

6 7 5

6 7 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-74016

(22) 出願日

平成10年(1998)3月23日

(71) 出願人 390014041

株式会社ホリカワ

福井県鯖江市川去町6-8

(72) 発明者 竹内 幹雄

福井県鯖江市川去町6-8 株式会社ホリ  
カワ内

(72) 発明者 多田 弘幸

福井県鯖江市川去町6-8 株式会社ホリ  
カワ内

(72) 発明者 Kanryu Inoue

アメリカ合衆国 98006 ワシントン州  
ベルビュー 154th アベニュー サウ  
ス・イースト 5414

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

(54) 【発明の名称】 Ti-V-Al系超弾性合金とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Niを含むことなく、産業用構造材として使用し易く、耐食性、加工性などに優れた超弾性合金を提供することを主な目的とする。

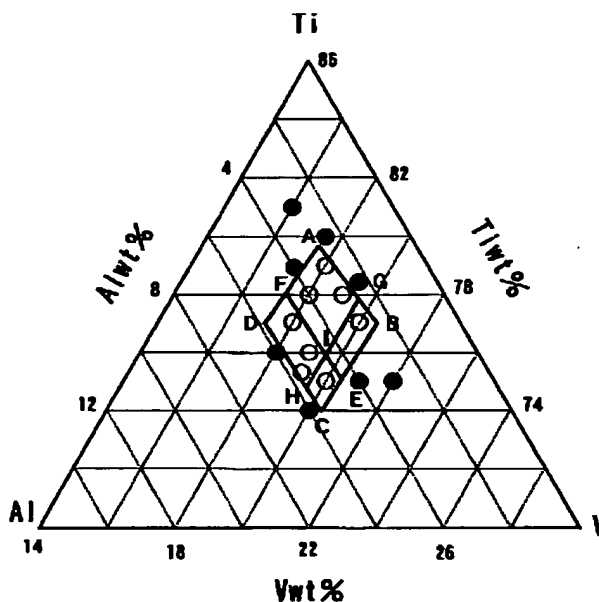
【解決手段】 Ti-V-Al系合金であって、三成分の合計重量を基準として、その組成が、添付図面中の図1として示す三元組成図において以下に規定するA、B、CおよびDで囲まれた領域内のTi、AlおよびVからなることを特徴とする超弾性合金；

A: 79.8%Ti、17.5%V、2.7%Al、

B: 76.8%Ti、20.5%V、2.7%Al、

C: 73.8%Ti、20.5%V、5.7%Al、

D: 76.8%Ti、17.5%V、5.7%Al。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】Ti-V-Al系合金であって、三成分の合計重量を基準として、その組成が、添付図面中の図1として示す三元組成図において以下に規定するA、B、CおよびDで囲まれた領域内のTi、AlおよびVからなることを特徴とする超弾性合金；

A:79.8%Ti、17.5%V、2.7%Al、

B:76.8%Ti、20.5%V、2.7%Al、

C:73.8%Ti、20.5%V、5.7%Al、

D:76.8%Ti、17.5%V、5.7%Al。

【請求項2】Ti-V-Al系合金の製造方法であって、三成分の合計重量を基準として、その組成が、添付図面中の図1に示す三元組成図において以下に規定するA、B、CおよびDで囲まれた領域内のTi、AlおよびVに相当する合金を溶融調製し、800～1200℃で熱処理した後、急冷することを特徴とする超弾性合金の製造方法；

A:79.8%Ti、17.5%V、2.7%Al、

B:76.8%Ti、20.5%V、2.7%Al、

C:73.8%Ti、20.5%V、5.7%Al、

D:76.8%Ti、17.5%V、5.7%Al。

【請求項3】Ti-V-Al系合金の製造方法であって、三成分の合計重量を基準として、その組成が、添付図面中の図1に示す三元組成図において以下に規定するA、B、CおよびDで囲まれた領域内のTi、AlおよびVに相当する合金を溶融調製し、800～1200℃で熱処理し、急冷した後、200℃以下で時効させることを特徴とする超弾性合金の製造方法。

A:79.8%Ti、17.5%V、2.7%Al、

B:76.8%Ti、20.5%V、2.7%Al、

C:73.8%Ti、20.5%V、5.7%Al、

D:76.8%Ti、17.5%V、5.7%Al。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Niを含有しない超弾性合金に関し、さらに詳しくは、耐食性に優れ、軽量のTi-V-Al系超弾性合金ならびにその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】超弾性を発揮する機能性合金としては、従来からAu-Cd系、Cu-Zn-Al系、Cu-Al-Ni系、Ni-Ti系などの合金が知られている。

【0003】これらの機能性合金中でも、Ni-Ti系合金は、耐食性に最も優れているので、例えば、整形外科用インプラント材としての用途が注目されている。しかしながら、Ni-Ti系合金は、生体内接触部分に炎症を起こさせることが知られており、またNiイオンの溶出による生体組織への影響（例えば、発癌性の有無）などについては、十分な研究・確認がなされていない。従って、インプラント材として、Ni-Ti系合金をそのままの状態

ることはできない。さらに、皮膚と接触するピアス、時計バンドなどのニッケル含有材料中のニッケル成分が汗に溶出して、アレルギー症状を発生させることなどをも考慮すれば、Ni-Ti系合金を生体用材料として使用することには、大きな問題があると考えられる。

【0004】Niを含まない形状記憶合金としては、Ti系合金（U.S. Patent No. 4,412,872参照）などが知られている。しかしながら、Niを含まない状態で、産業用構造材として使用し易く、耐食性、加工性などに優れた超弾性合金は、知られていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、Niを含むことなく、産業用構造材として使用し易く、耐食性、加工性などに優れた超弾性合金を提供することを主な目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な技術の現状を考慮しつつ、研究を進めた結果、特定の組成を有するTi-V-Al系合金が、広い温度範囲で超弾性を示すこと、耐食性、加工性などの種々の特性にも優れていることを見出した。

【0007】すなわち、本発明は、下記のTi-V-Al系超弾性合金とその製造方法を提供する。

【0008】1. Ti-V-Al系合金であって、三成分の合計重量を基準として、その組成が、添付図面中の図1に示す三元組成図において以下に規定するA、B、CおよびDで囲まれた領域内のTi、AlおよびVからなることを特徴とする超弾性合金；

A:79.8%Ti、17.5%V、2.7%Al、

30 B:76.8%Ti、20.5%V、2.7%Al、

C:73.8%Ti、20.5%V、5.7%Al、

D:76.8%Ti、17.5%V、5.7%Al。

【0009】2. Ti-V-Al系合金の製造方法であって、三成分の合計重量を基準として、その組成が、添付図面中の図1として示す三元組成図において以下に規定するA、B、CおよびDで囲まれた領域内のTi、AlおよびVに相当する合金を溶融調製し、800～1200℃で熱処理した後、急冷することを特徴とする超弾性合金の製造方法；

A:79.8%Ti、17.5%V、2.7%Al、

40 B:76.8%Ti、20.5%V、2.7%Al、

C:73.8%Ti、20.5%V、5.7%Al、

D:76.8%Ti、17.5%V、5.7%Al。

【0010】3. Ti-V-Al系合金の製造方法であって、三成分の合計重量を基準として、その組成が、添付図面中の図1に示す三元組成図において以下に規定するA、B、CおよびDで囲まれた領域内のTi、AlおよびVに相当する合金を溶融調製し、800～1200℃で熱処理し、急冷した後、200℃以下で時効させることを特徴とする超弾性合金の製造方法。

3

A:79.8%Ti、17.5%V、2.7%Al、  
 B:76.8%Ti、20.5%V、2.7%Al、  
 C:73.8%Ti、20.5%V、5.7%Al、  
 D:76.8%Ti、17.5%V、5.7%Al。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明による超弾性合金を製造するに際しては、添付図面中の図1に示す三元組成図において、A(79.8%Ti、17.5%V、2.7%Al)、B(76.8%Ti、20.5%V、2.7%Al)、C(73.8%Ti、20.5%V、5.7%Al)およびD(76.8%Ti、17.5%V、5.7%Al)で囲まれた領域内のTi、AlおよびVに相当する組成の基本合金を常法に従って溶融調製した後、800〜1200℃で熱処理し、急冷する。

【0013】本発明による超弾性合金は、その特性を阻害しない範囲の不可避不純物を含有していてもよいことは、いうまでもない。

【0014】本発明においては、Ti-V-Al系合金を熱処理温度から急冷することにより、熱処理時に形成されたβ相がα相、α+β相、ω相などに遷移することが防止されるので、合金は、液体窒素温度〜80℃程度の広い温度範囲で、良好な超弾性を発揮する。

【0015】急冷方法、急冷速度などは、特に限定されるものではないが、合金インゴットを上記の熱処理温度から十分量の水中に投入することにより、行うことができる。例えば、本発明実施例において得られた30gのボタン状インゴットを約20℃の水中に投入する場合の冷却速度は、約300℃/秒以上である。

【0016】特に、上記の様にして得られた本発明によるTi-V-Al系超弾性合金を、ω相が出現しない温度範囲(200〜30℃程度)で、さらに低温時効処理する場合には、80℃近傍〜液体窒素温度(−196℃)近傍までの広い温度範囲で超弾性を発現する。

【0017】本発明による超弾性合金は、冷間加工性を向上させるためには、図1に示す三元組成図において、A(79.8%Ti、17.5%V、2.7%Al)、B(76.8%Ti、20.5%V、2.7%Al)、E(75.0%Ti、20.5%V、4.5%Al)およびF(78.0%Ti、17.5%V、4.5%Al)で囲まれた領域内のTi-Al-V組成を有することが好ましい。

【0018】また、本発明による超弾性合金は、特性を実質的に低下させることなく、コストを低減させるためには、A(79.8%Ti、17.5%V、2.7%Al)、G(77.8%Ti、19.5%V、2.7%Al)、H(74.8%Ti、19.5%V、5.7%Al)およびD(76.8%Ti、17.5%V、5.7%Al)で囲まれた領域内のTi-Al-V組成を有することが好ましい。

【0019】さらに、本発明による超弾性合金は、冷間加工性の向上とコスト低減とを達成するためには、A(79.8%Ti、17.5%V、2.7%Al)、G(77.8%Ti、19.5%V、2.7%Al)、I(76.0%Ti、19.5%V、4.5%Al)およびF(78.0%Ti、17.5%V、4.5%Al)で囲まれた領域内のTi-Al-V

4

【0020】本発明によるTi-V-Al系超弾性合金は、超弾性を有しないが航空機材料として有用であるTi-V-Al系合金と同様に、耐食性に優れている。

【0021】また、本発明による超弾性合金は、Ti-Ni系超弾性合金に比して、軽量である。

【0022】さらに、本発明による超弾性合金は、比較的軟らかく、プレス加工性に優れてので、冷間加工に伴う材料の端割れ、反りなどが抑制される。

【0023】さらにまた、本発明による超弾性合金は、公知の生体インプラント材料であるTi-V-Al系合金と同様に、生体に対する安全性に優れ、皮膚などの生体組織との長時間の接触条件下にも、生体組織に炎症を発生させることもない。

【0024】なお、実質的に三元系合金である本発明による超弾性合金に対し、さらにCr、Nb、Moなどの少なくとも1種を加えたり、或いは合金中のAlの一部をSiおよび/またはGeにより置換することにより、得られる合金(四元系以上の合金)の時効を促進することが出来る。すなわち、母相のオーステナイトが主要相であり且つマルテンサイト変態が発生する様に留意しつつ、この様な4元系以上の合金の時効処理を行う場合には、やはり超弾性が発現して、本発明による三元系合金と同様な機能を備えた合金が得られる。

【0025】公知のTi-V-Al系合金或いはその他のTi系合金において、低温時効処理することにより、超弾性を発現する様な機能性合金は、知られていない。また、公知のTi-V-Al系合金において、80℃近傍〜液体窒素温度近傍までの広い温度範囲にわたって超弾性を発揮する機能性合金も、知られていない。この点において、本発明によるTi-V-Al系合金は、新規な機能を発揮する極めて有用な材料である。

## 【0026】

【発明の効果】本発明によれば、以下の様な顕著な効果が得られる。

【0027】(1)本発明によるTi-V-Al系合金は、80℃近傍〜液体窒素温度近傍に至る広い温度範囲において、超弾性を発揮する。従って、本発明による合金は、例えば、この様な広い温度範囲で作動する各種の制御用素子材料として有用である。

【0028】(2)また、本発明によるTi-V-Al系合金は、耐食性、低温塑性加工性などに優れ、且つ軽量であるので、航空機用材料としても有用である。

【0029】(3)さらに、本発明によるTi-V-Al系合金は、発癌性、アレルギー性などを示さず、生体に対して実質的に影響しないので、医療用材料、アクセサリ類材料、眼鏡フレーム材料などとしても有用である。

## 【0030】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。本発明がこれらの実施例

## 【0031】実施例1～8および比較例1～8

市販の純チタン、純アルミニウムおよび純バナジウムを表1に示す所定の重量%比となるようにそれぞれ秤量し（試験用合金インゴットが約30gとなる様にした）、混合した後、母材となる金属混合物を水冷してある銅製のつぼ内に入れ、アルゴン雰囲気下で非消耗型タングステン電極を用いてアーク溶解し、合金化した。

【0032】得られたインゴットを真空雰囲気中1100℃で24時間保持することにより熱処理を行った後、10℃以下の水中に投入することにより、冷却速度600℃/秒以上で急冷した。次いで、得られた急冷インゴットを室温で厚さ0.5～1mmまでロール圧延した後、幅約5～8mmの短冊状に切り抜き、再び真空雰囲気中850℃で1時間の歪み取り焼鈍を行い、実施例1～8および比較例1～8の合計16種類の試験片を作成した。各試験片の組成と諸特性を後記の表1に示す。

【0033】圧延後の試験片の圧下率は90%以上であつ\*

	組成 (重量%)			冷間加工性	ビッカース硬度	回復量
	Ti	V	Al			
実施例1	79.0	18.0	3.0	○	268	◎
実施例2	78.0	19.0	3.0	○	216	◎
実施例3	77.0	20.0	3.0	○	205	○
実施例4	78.0	18.0	4.0	○	263	◎
実施例5	77.0	18.0	5.0	○	258	◎
実施例6	76.0	19.0	5.0	○	228	◎
実施例7	75.0	20.0	5.0	○	252	○
実施例8	75.5	19.0	5.5	○	217	○
比較例1	78.0	19.5	2.5	○	289	×
比較例2	80.0	17.5	2.5	○	285	×
比較例3	81.0	16.0	3.0	○	315	×
比較例4	75.0	22.0	3.0	○	275	×
比較例5	79.0	17.0	4.0	○	318	×
比較例6	75.0	21.0	4.0	○	269	×
比較例7	76.0	18.0	6.0	×	295	×
比較例8	74.0	20.0	6.0	×	384	折れ

【0037】表1から明らかなように、実施例1～8および比較例1～6によるTi-V-Al合金は、いずれも冷間加工性が良い。これに対し、Al量が6%を超える比較例7および8のTi-V-Al合金は、冷間加工性が悪い。

【0038】また、実施例1～8によるTi-V-Al合金は、全般的に硬度が低く、冷間加工性が良好であることを示している。これに対し、比較例1～8による合金は、全般的に硬度が高く、冷間加工性に劣ることが明らかである。

【0039】さらに、実施例1～8によるTi-V-Al合金は、歪みの回復性に優れ、特に実施例1、2、4～6による合金は、完全回復を示している。これに対し、比較例による合金は、歪みの回復が不良であり、特に比較例8による合金は、力を加えた結果、折れている。

【0040】表1の結果を総合すると、本発明によるTi-V-Al合金が、実用的に優れた材料であることが明らかである。

## 【0041】試験例1

\*た。圧延中に割れを生じた試験片の冷間加工性を×とし、割れを生じなかった試験片の冷間加工性を○とした。

【0034】また、歪み取り焼鈍後の試験片のビッカース硬度を微小硬度計により測定した。

【0035】さらに、室温において、歪み取り焼鈍後の試験片を直径約10mmの丸棒に押し付けた状態でL字（ほぼ直角）に変形する様に力を加えた後、力を除き、歪みの回復性を調べた。歪みの回復性は、試験片上で力が加えられた地点から30mmの箇所における水平面と試験片との間隔により、評価した。◎は間隔0mm（歪みの回復完全）を意味し、○は間隔10mm未満（ひずみの回復良好）を意味し、×は間隔10mm以上（ひずみの回復不良）を意味する。

## 【0036】

## 【表1】

※焼鈍合金試験片の超弾性特性を確認するために、表面最大歪みが、約2.5%となる様に約200℃で曲げ変形を与えた。

【0042】その結果、図1においてA、B、CおよびDで囲まれる領域内にある実施例1～8による合金試験片について、「ほぼ完全な超弾性」或いは「部分的な超弾性」という何らかの超弾性が発揮された。

## 【0043】試験例2

40 実施例2と同様にして得た板状合金試験片を試験例1に準じて沸騰水中で曲げ変形を与えたところ、部分的な超弾性特性を示した。

## 【0044】試験例3

実施例2と同様にして作成した板状合金試験片をω相変態が生じない室温付近で7000時間低温時効処理した後、所定の温度において負荷して2%を超える歪みを与え、その後除荷した。各温度における試験片の応力-歪み曲線を図2～5に示す。

【0045】図2、3および4から明らかな様に、実施

広い温度範囲において、超弾性を示す。しかしながら、図5から明らかな様に、100℃付近の温度においては、与えた歪みが直線的に回復していることから、弾性変形領域分だけが回復しており、超弾性を発現していない。

【0046】また、同様にして得られた板状合金試験片をやはり $\omega$ 相変態の影響が現れない100℃で235時間時効処理した場合にも、同様の結果が得られた。

【0047】Ti-V-Al系合金において、この様に広い温度範囲において、超弾性を発現する機能性合金は、従来存在しておらず、本発明によりはじめて得られたものである。

#### 【0048】試験例4

実施例2と同様にして作成した板状合金試験片を室温で7000時間低温時効処理した後、室温或いは液体窒素温度(-196℃)において、約1%の歪みを与える様に荷重をかけてL字型に曲げた後、同じ温度で荷重を除いたところ、超弾性によりほぼ当初の形状を回復した。

【0049】Ti-V-Al系合金において、この様に極めて広い温度範囲において、このような顕著な超弾性を発現する機能性合金は、従来存在しておらず、本発明によりは

#### 【0050】試験例5

実施例2と同様にして作成した板状合金試験片を室温で7000時間時効処理し、次いで液体窒素温度で歪みが残る

程度に変形させた後、温度を徐々に上昇させたところ、約-50～20℃の温度域でほぼ当初の形状に回復した。

【0051】試験例2の結果と試験例5の結果の対比から、本発明合金を低温時効する場合には、その相変態温度が低下しているものと判断される。

#### 【0052】試験例6

実施例2と同様にして作成した板状合金試験片を100℃で235時間或いは150℃で235時間時効処理し、次いで液体窒素温度で歪みが残る程度に変形させた後、温度を上昇させたところ、20℃でほぼ当初の形状を回復した。

【0053】これに対し、同様の試験片を200℃で50時間時効処理した場合には、 $\omega$ 相析出によると考えられる硬度の上昇が認められ、また超弾性も発現しなかった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るTi-V-Al系三元合金の組成範囲を示す図である。

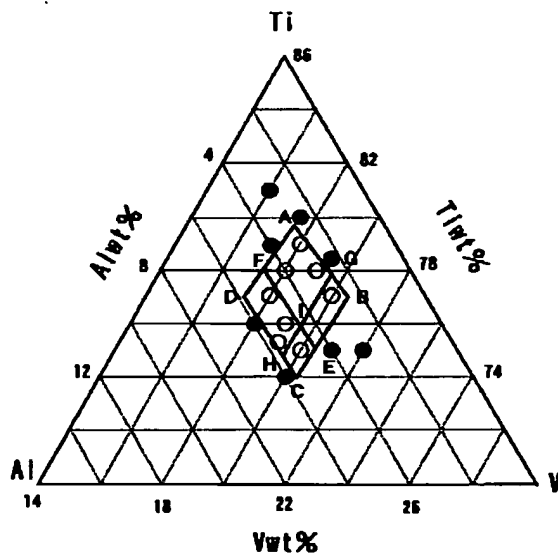
【図2】本発明の1実施例によるTi-V-Al系合金の-40℃近傍における応力-歪み曲線を示す図面である。

【図3】本発明の1実施例によるTi-V-Al系合金の室温近傍における応力-歪み曲線を示す図面である。

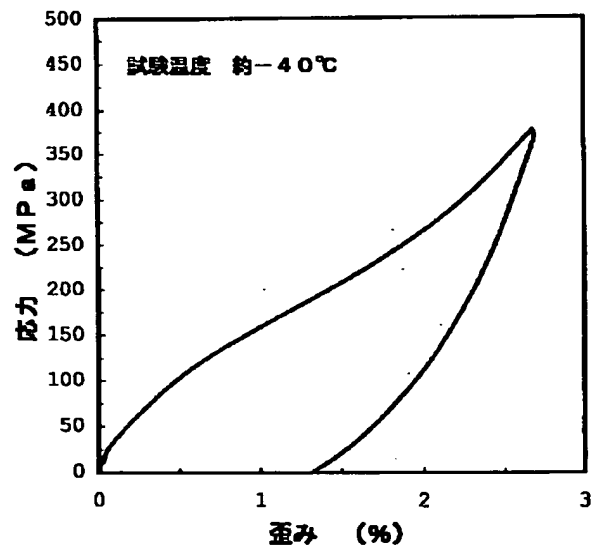
【図4】本発明の1実施例によるTi-V-Al系合金の80℃近傍における応力-歪み曲線を示す図面である。

【図5】本発明の1実施例によるTi-V-Al系合金の100℃近傍における応力-歪み曲線を示す図面である。

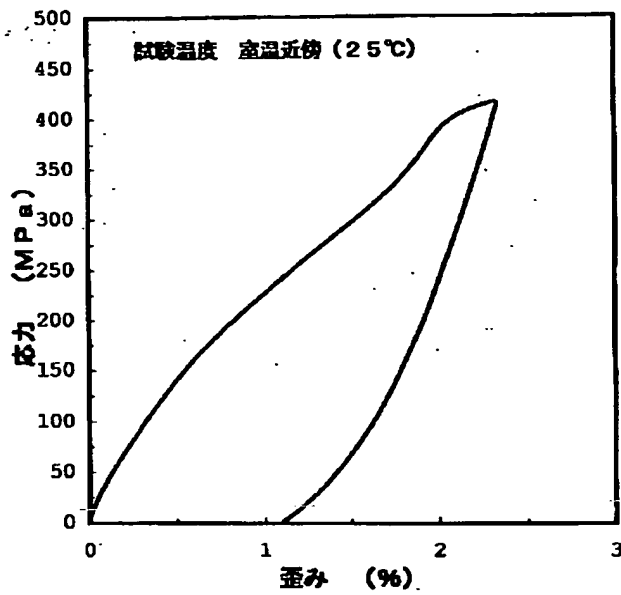
【図1】



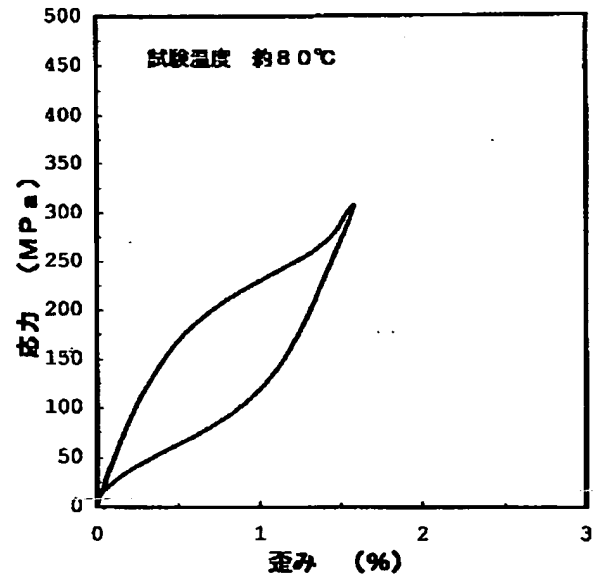
【図2】



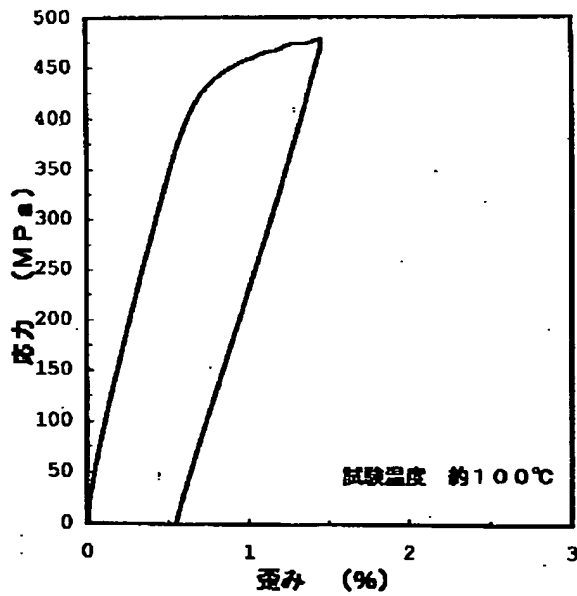
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 2 F 1/00

識別記号

6 8 2

6 9 1

6 9 2

F I

C 2 2 F 1/00

6 8 2

6 9 1 B

6 9 2 Z